

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10307390 A**

(43) Date of publication of application: **17.11.98**

(51) Int. Cl. **G03F 7/028**
G03F 7/004
G03F 7/027
H01J 9/14
// C08F 2/48
C23F 1/00

(21) Application number: **09134415**

(22) Date of filing: **08.05.97**

(71) Applicant: **TOSHIBA CORP TAIYO INK MFG LTD**

(72) Inventor: **OTAKE YASUHISA**
NIKAIDO MASARU
HIRAHARA SACHIKO
KURABAYASHI SHIGEAKI
SUZUKI NOBUYUKI

(54) **UV CURING RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION OF SHADOW MASK BY USING THE SAME**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a UV curing resin compsn. which has the excellent packability into microrecessed holes, etching resistance and alkali peelability after etching and may be safely handled and a process for producing a shadow mask including a coating method which makes it possible to obtain a back-coating layer having excellent packability by using the same UV curing resin compsn.

SOLUTION: In the back-coating layer forming stage of the

process for producing the shadow mask by a two-stage etching method, the back-coating layer is formed by using the UV curing resin compsn. for forming the back-coating layer of the shadow mask which contains a photopolymerizable compd. having a carboxyl group and exhibits a contact angle of $\leq 25^\circ$ to a shadow mask base material as a back-coating material and curing the material by irradiation with UV rays. The compsn. described above more adequately contains (a) a compd. having one carboxyl group and 1 acryloyl group or methacryloyl group in the molecule, (b) a compd. having ≥ 1 acryloyl group or methacryloyl group in the molecule, (c) a leveling agent and (d) a photoinitiator.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-307390

(43) 公開日 平成10年(1998)11月17日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

G 0 3 F 7/028

G 0 3 F 7/028

7/004

5 0 1

7/004

5 0 1

7/027

5 0 1

7/027

5 0 1

H 0 1 J 9/14

H 0 1 J 9/14

G

// C 0 8 F 2/48

C 0 8 F 2/48

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-134415

(22) 出願日 平成9年(1997)5月8日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(71) 出願人 591021305

太陽インキ製造株式会社

東京都練馬区羽沢二丁目7番1号

(72) 発明者 大竹 康久

埼玉県深谷市幡羅町1-9-2 株式会社

東芝深谷工場映像管事業部内

(72) 発明者 二階堂 勝

埼玉県深谷市幡羅町1-9-2 株式会社

東芝深谷工場映像管事業部内

(74) 代理人 弁理士 ▲吉▼田 繁喜

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紫外線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたシャドウマスクの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微小凹孔への充填性、耐エッチング性、エッチング後のアルカリ剥離性に優れ、安全な取扱いができる紫外線硬化性樹脂組成物、及びそれを用いて充填性の優れたバックコート層を得ることができる塗工方法を含むシャドウマスクの製造方法を提供する。

【解決手段】 2段エッチング法によるシャドウマスクの製造方法のバックコート層形成工程において、カルボキシル基を有する光重合性化合物を含み、シャドウマスク基材に対して25度以下の接触角を示すシャドウマスクのバックコート層形成用紫外線硬化性樹脂組成物をバックコート剤として用い、紫外線照射により硬化させてバックコート層を形成する。上記組成物は好適には、

(a) 分子中に1個のカルボキシル基及び1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(b) 分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(c) レベリング剤、及び(d) 光開始剤を含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 カルボキシル基を有する光重合性化合物を含み、シャドウマスク基材に対して25度以下の接触角を示すことを特徴とするシャドウマスクのバックコート層形成用紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項2】 (a) 分子中に1個のカルボキシル基及び1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(b) 分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(c) レベリング剤、及び(d) 光開始剤を含有することを特徴とする請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項3】 実質的に無溶剤型の紫外線硬化性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1又は2に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

【請求項4】 帯状の金属薄板からなるシャドウマスク基材の両面に感光膜を形成する工程と、感光膜が形成された両面を所定のパターンに従って露光・現像し、所定のパターン通りに一部金属表面を露出させてエッチングレジストを形成する工程と、このエッチングレジストを形成し金属表面が一部露出した金属薄板の少なくとも一方の面をエッチングして、少なくともこの一方の面の金属表面露出部に凹部を形成する第一エッチング工程と、第一エッチング工程において形成された凹部を有する一方の面に、バックコート剤を塗布し、この凹部内部にバックコート剤を充填し、バックコート層を形成する工程と、バックコート層を形成した面と反対の面をエッチングして、第一エッチング工程で形成された凹部に通じる凹孔を形成する第二エッチング工程と、バックコート層とエッチングレジストを除去する剥離工程とを少なくとも含むシャドウマスクの製造方法において、上記バックコート層形成工程において、使用するシャドウマスク基材に対して25度以下の接触角を示す紫外線硬化性樹脂組成物をバックコート剤として用い、紫外線照射により硬化させることを特徴とするシャドウマスクの製造方法。

【請求項5】 第一エッチング工程において形成された凹部を有する一方の面にバックコート剤を塗布する方法として、この凹部を形成する側壁に紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る塗工方法を用いることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 前記塗工方法として、ダイレクトコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、押し込みコート法、ドクターズコート法のいずれかを少なくとも用いることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、カラー受像管用のシャドウマスクの製造に用いて最適なバックコート層形

成用紫外線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたシャドウマスクの製造方法に関し、特に高精細のカラー受像管用のシャドウマスクの製造に用いられる2段エッチング法と呼ばれる方法において、シャドウマスクのバックコート層形成に用いて最適な紫外線硬化性樹脂組成物及びそれを用いたシャドウマスクの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シャドウマスク型カラー受像管は、図8に示すように、外囲器を構成する透明なパネル61の内面に設けられた赤、緑、青に発光する蛍光体層からなる蛍光スクリーン62の内側に、所定間隔離れて、その全面に多数の開孔が所定の大きさとピッチで配列された色選別機能を有するシャドウマスク63が配置されており、このシャドウマスク63により、電子銃64から放出された電子ビーム65は、シャドウマスク63の開孔と幾何学的に一对一の関係にある所定の蛍光体層のみに正しく衝突するよう選別されている。このシャドウマスク63には、図9(A)及び(B)に示すように、大別して開孔形状が円形状のもの63aと、矩形状のもの63bとがあり、一般的には、文字や図形などを表示するカラーディスプレイ管には開孔形状が円形状のシャドウマスク63aが、一般家庭で使用される動画像を表示するカラー受像管には開孔形状が矩形状のシャドウマスク63bが用いられている。

【0003】ところで、近年、文字や図形などを表示するカラーディスプレイ管については、益々の高精細化及び高品質化が強く要求されている。一方、従来は動画像のみを表示するカラー受像管についても、マルチメディア管と称して、従来の動画像に加え、文字放送や、パソコンの端末として文字や図形などを表示でき、インターネットの使用に耐えられるように高精細化及び高品質化が強く要求されている。シャドウマスクの開孔は、従来よりフォトリソグラフィを用いたフォトエッチング法により形成され、特に、高精細及び高品質が要求される開孔形状が円形状のカラーディスプレイ管用シャドウマスク及びマルチメディア管用の開孔形状が矩形状のシャドウマスクは、2段エッチング法と呼ばれる方法により形成される。

【0004】以下、2段エッチング法について図10及び図11を参照して詳細に説明する。カラーディスプレイ管用シャドウマスクやマルチメディア管用のシャドウマスクは、アンバー材(Fe-36wt%Ni合金)やアルミキルド鋼などの金属薄板71を基材とし、圧延油や防錆油などの脱脂の目的でアルカリ系溶液を用いて脱脂洗浄、水洗を行った後、図11(A)に示すように、金属薄板71の両面にカゼインや変性PVA(ポリビニルアルコール)と重クロム酸塩からなる感光剤を、所定の厚さになるようにディッピング法やキスコートなどを用いて塗布し、乾燥し、感光膜72を形成する(感光膜形成工程)。次に、図11(B)に示すように、この両面

の感光膜72に、シャドウマスクの開孔の電子銃側の小孔に対応するパターンが形成されたフォトマスク73aとシャドウマスクの開孔の蛍光スクリーン側の大孔に対応するパターンが形成されたフォトマスク73bからなる一対のフォトマスクを密着して、紫外光により露光し、これらフォトマスク73a及び73bのパターン通りに硬化させる（露光工程）。

【0005】この後、このパターン通りに硬化された両面の感光膜72を、水や水とアルコールからなる現像液を用いて現像し、未感光部を除去し、乾燥、硬膜の為のベーキング（焼付け）を行ない、図11（C）に示すように、上記一対のフォトマスク73a、73bのパターンに対応するエッチングレジストパターン74a、74bを形成する（現像・焼付け工程）。その後、図11（D）に示すように、シャドウマスクの開孔の蛍光スクリーン側の大孔に対応するエッチングレジストパターン74bが形成された面側に、PET（ポリエチレンテレフタレート）、CPP（キャストエングポリプロピレン）などの耐エッチング性の樹脂フィルムに粘着剤を塗布した保護フィルム75bを貼着し、シャドウマスクの開孔の電子銃側の小孔に対応するエッチングレジストパターン74aの形成された面側を、塩化第二鉄溶液をエッチング液に用いてエッチングし、水洗し、このエッチングレジストパターン74aの形成された面側に、シャドウマスクの電子銃側の小孔76aを形成する（第一エッチング工程）。

【0006】次に、エッチングの終了した小孔76a側のエッチングレジストパターン74aをアルカリ系溶液で剥離、水洗し、エッチングレジストパターン74b上に形成された保護フィルム75bを去除し、図11（E）に示すように、小孔76a内に例えばカゼイン系の水溶性樹脂からなるバックコート剤を塗布、充填し、乾燥硬化させ、バックコート層77を形成し、更にこのバックコート層77上に保護フィルム75aを貼着する（バックコート層形成工程）。この後、図11

（F）に示すように、エッチングレジストパターン74bの形成された面側を、塩化第二鉄溶液をエッチング液に用いてエッチングし、水洗し、このエッチングレジストパターン74bの形成された面側に、シャドウマスクの蛍光スクリーン側の大孔76bを形成する（第二エッチング工程）。最後に、保護フィルム75aを去除し、アルカリ系溶液にて、大孔76bが形成された面側のエッチングレジストパターン74b及び小孔76aが形成された側のバックコート層77を剥離除去して、図11（G）に示すように、小孔76aと大孔76bとが連通した開孔78を形成する（仕上げ工程）。

【0007】以上のような2段エッチング法にて、高精細、高品質のシャドウマスクが形成されるが、得られるシャドウマスクの開孔径（小孔と大孔とが連通した開孔の合致点の径）を、小孔側で制御しているということが

出来る。即ち、通常の両面からエッチングする方法では、小孔と大孔が合致した以降も小孔の横方向にエッチングが進行するサイドエッチングが避けられず、正確な開孔寸法のコントロールが難しいが、2段エッチング法においては、小孔側の凹部にバックコート層を充填し、第二のエッチング工程においては小孔はバックコート層により被覆されており、エッチングされないようにし、第一エッチング工程における正確な小孔パターンを維持できるようにしているため、正確な開孔寸法のコントロールが可能となる。

【0008】このようにシャドウマスクの2段エッチング法においては、小孔側の凹部へのバックコート層形成が重要なプロセスとなるが、従来用いてきたバックコート剤では、益々の高精細及び高品質が要求される開孔形状が円形状のカラーディスプレイ管用シャドウマスクや、カラーディスプレイ管用シャドウマスクに比べ板厚の厚いマルチメディア管用の開孔形状が矩形状のシャドウマスクに適用する場合、以下に述べるような多くの問題が生じる。まず、開孔形状が円形状のカラーディスプレイ管用シャドウマスクの場合、対角41cmのシャドウマスクでおよそ120万個～150万個の、マルチメディア管用の開孔形状が矩形状のシャドウマスクの場合、対角66cmのシャドウマスクでおよそ50万個～70万個の開孔が存在し、これら全ての小孔側の凹部に1個残らず正確にしかも気泡の巻き込みなくバックコート剤を充填する必要がある。これらが完全に行われないと、第二エッチング工程において、小孔側のサイドエッチングが進行し、開孔形状が拡大したり、所定の形状にならない孔径不良の原因となったり、孔径がばらつき、ムラや品位を劣化させる原因となる。

【0009】従来、シャドウマスクの2段エッチングに用いられるバックコート剤としては、牛乳蛋白より抽出されたカゼインが、また、カゼインと第二、第三の樹脂との組合せが、特にコストが安いことから多用されてきた。しかしながら、これらのバックコート剤は、液に応力が加わると粘度が変化する特性を有し、液の管理状態や、塗工後オーバフローしている液と新液との混合状態で液特性が部分的に変わるなどの問題があり、正確な充填がしづらかった。また、カゼイン系のバックコート剤は、バクテリアが繁殖し易いため腐敗し易く、腐敗が、また腐敗を抑制する防腐剤の添加が、正確な充填を阻害する原因となっていた。また、カゼイン系のバックコート剤は水溶性であり、その後の乾燥が難しく、気泡の発生の一因となっていた。更に、カゼイン系のバックコート剤を始めとする溶媒が添加されたバックコート剤は、図12（A）に示すように、基材81上に塗布されたバックコート剤82aが乾燥時に体積収縮を起こすため、肩の所83の膜厚が薄くなるという問題があった。加えて、直接シャドウマスクの品位とは関係ないが、乾燥に時間がかかり、乾燥炉が長く、省エネに逆行するという

問題もある。なお、無溶剤型のバックコート剤82bの場合、図12(B)に示すように体積収縮が殆ど起こらない。

【0010】ところで、開孔形状が円形状のカラーディスプレイ管用シャドウマスクの場合、シャドウマスク基材として用いられる金属薄板の板厚は0.10mm～0.15mmであり、これに第一エッチング工程において0.03mm～0.05mm程度の深さの微小凹孔が設けられる。一方、マルチメディア管用の開孔形状が矩形状のシャドウマスクの場合、音声を出すセットに組み込まれるために、シャドウマスクが音によって振動し、画像が乱れるハウリングと呼ばれる現象を避けるため、通常0.18mm～0.28mmの板厚の金属薄板が使用され、これに第一エッチング工程において0.06mm～0.10mm程度の深さの深い微小凹孔が設けられ、また、矩形状のため縦方向と横方向で充填特性が異なるという問題も加わり、カゼイン系のバックコート剤では、正確な充填が益々困難になってきている。また、開孔形状が円形状のカラーディスプレイ管用シャドウマスクの場合においても、マルチメディア管用の開孔形状が矩形状のシャドウマスクの場合においても、この深さは同じで益々開孔寸法が小さくなり、カゼイン系のバックコート剤では、正確な充填が益々困難になってきている。

【0011】このような状況の中、バックコート剤として、紫外線硬化性樹脂組成物を用いることが提案されている。しかしながら、従来の紫外線硬化性樹脂組成物では、微小凹孔への充填性、耐エッチング性、エッチング後の剥離性を同時に満足する物は得られなかった。即ち、耐エッチング性、エッチング後の剥離性を確保しようとすると、特に組成物の粘度が上がり、微小凹孔への充填性が著しく損なわれ、また、微小凹孔への充填性を確保しようとすると、耐エッチング性、エッチング後の剥離性が劣化し、第二エッチング工程において欠点の発生の原因になったり、エッチングで問題を生じなくとも、仕上げ工程でバックコート層が剥離できないという問題があった。また、紫外線硬化性樹脂組成物を溶媒に溶解し、特に液の粘度を下げて、樹脂本体の耐エッチング性、エッチング後の剥離性を劣化させないで微小凹孔への充填性を確保しようとする提案もあるが、逆に金属薄板表面でははじき（表面張力により塗膜が被着していない斑点状部分が生ずる現象、クレーターともいう）が発生したり、はじきがなくとも、バックコート層形成の際に、紫外線硬化に先立って大量の溶媒を加熱蒸発させる必要があるため、乾燥炉や溶剤の回収装置が必要であるとともに、有機溶剤の取扱いに伴う毒性及び引火、爆発の危険性を生じる。一方、乾燥工程における引火、爆発及び火災の危険性を減少させるために、難燃性を有する塩素系溶剤の使用が考えられるが、近年、これら塩素系溶剤の使用は大気汚染等の問題から規制されている。

【0012】これらの問題を解決するため、本質的に無溶剤である紫外線硬化性樹脂を用いる方法が考えられる。しかしながら、現在知られている、硬化塗膜が耐酸性でアルカリ溶解性を有する紫外線硬化性樹脂を、シャドウマスクのバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物として用いた場合、微小な凹孔に気泡を生ずることなく均一に充填することが困難であり、また凹底部での硬化不良及びアルカリ溶解・剥離性の不足に起因した塗膜残存等の欠点が見られ、要求特性を全て満足する物は未だ知られていない。従来、前記したような問題は使用する紫外線硬化性樹脂組成物の粘度が高いことに起因していると考えられており、例えば特開昭61-261410号には樹脂組成物の25℃における粘度を100cps以下にすることが提案されている。しかしながら、従来用いられている紫外線硬化性樹脂組成物を微細な凹凸を有する材料表面に、例えばロールを用いて塗布した場合、樹脂組成物の粘度が低くて流れ易いため、微小な凹孔にロール表層部の一部が食い込んで圧力が加わったときに、樹脂組成物が微小凹孔から流れ出て、微小凹孔内へ十分に充填されなくなり、また微小凹孔の肩部（エッジ部）の塗膜が薄くなり易いという問題がある。さらに、前記したように金属薄板表面でははじきが発生したりする。また一般に、粘度が低過ぎる場合、硬化塗膜の耐エッチング性や剥離性が悪くなり易いという問題がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】前述したように、従来のカゼイン系のバックコート剤では、近年の益々の高精細化、高品位の要求を満足するシャドウマスクを得ることが困難になってきている。一方、従来のカゼイン系のバックコート剤の問題点を解決し、近年の益々の高精細化、高品位の要求を満足するシャドウマスクを得るために紫外線硬化性樹脂からなるバックコート剤を使用することが提案されているが、シャドウマスク製造工程に使用するために必要な微小凹孔への充填性、耐エッチング性、エッチング後の剥離性を同時に満足し、かつ安全な取扱いができる紫外線硬化性樹脂組成物は、未だ知られていない。本発明は、このような状況に鑑み、従来の紫外線硬化性樹脂組成物が有する問題点を解決し、シャドウマスク製造工程において使用するバックコート剤として最適な紫外線硬化性樹脂組成物を提供することと、この紫外線硬化性樹脂組成物の特性を最大限に発揮し、充填性の優れたバックコート層を得ることができる塗工方法を含むシャドウマスクの製造方法を提供することを目的としている。

【0014】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明によれば、カルボキシル基を有する光重合性化合物を含み、シャドウマスク基材に対して25度以下の接触角を示すことを特徴とするシャドウマスクのバック

クコート層形成用紫外線硬化性樹脂組成物が提供される。好適な態様においては、紫外線硬化性樹脂組成物は、(a) 分子中に1個のカルボキシル基及び1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、

(b) 分子中に1個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(c) レベリング剤、及び

(d) 光開始剤を含有することを特徴としており、さらに好適な態様においては、上記(b)成分として、(b-1) 分子中に1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物、(b-2) 分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物を併せ含有する。上記のような紫外線硬化性樹脂組成物は、実質的に無溶剤型の組成物であり、塗工性に優れると共に、硬化後の塗膜が高い耐エッチング性を示し、またエッチング後のアルカリ処理による優れた溶解・剥離性を示すという特性を有するため、シャドウマスク製造におけるバックコート剤用紫外線硬化性樹脂組成物として特に好適に用いることができる。本発明の紫外線硬化性樹脂組成物はまた、実質的に無溶剤型の紫外線硬化性樹脂組成物であることを特徴としている。ここでいう実質的に無溶剤型であるとは、有機溶剤に溶解して紫外線硬化性樹脂組成物に添加する添加剤に起因する有機溶剤の総和が3%以下であることを指す。

【0015】さらに本発明によれば、シャドウマスクの製造工程においてバックコート層形成に上記紫外線硬化性樹脂組成物を用いたシャドウマスクの製造工程も提供される。本発明の方法は、帯状の金属薄板からなるシャドウマスク基材の両面に感光膜を形成する工程と、感光膜が形成された両面を所定のパターンに従って露光・現像し、所定のパターン通りに一部金属表面を露出させてエッチングレジストを形成する工程と、このエッチングレジストを形成し金属表面が一部露出した金属薄板の少なくとも一方の面をエッチングして、少なくともこの一方の面の金属表面露出部に凹孔を形成する第一エッチング工程と、第一エッチング工程において形成された凹孔を有する一方の面に、バックコート剤を塗布し、この凹孔内部にバックコート剤を充填し、バックコート層を形成する工程と、バックコート層を形成した面と反対の面をエッチングして、第一エッチング工程で形成された凹孔に通じる凹孔を形成する第二エッチング工程と、バックコート層とエッチングレジストを除去する剥離工程とを少なくとも含むシャドウマスクの製造方法において、バックコート層形成工程において、使用するシャドウマスク基材に対して25度以下の接触角を示す紫外線硬化性樹脂組成物をバックコート剤として用い、紫外線照射により硬化させることを特徴としている。好適な態様においては、第一エッチング工程において形成された凹孔を有する一方の面にバックコート剤を塗布する方法として、この凹孔を形成する側壁に、紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る

塗工方法を用いる。このような塗工方法としては、ダイレクトコート法、グラビアコート法、マイクログラビアコート法、押し込みコート法、ドクタノズルコート法を用いることができるが、この目的が達成できる塗工方法であれば、これに限定されるものではない。

【0016】

【発明の実施の形態】前記したように、従来、シャドウマスクのバックコート剤に用いられている紫外線硬化性樹脂組成物は、微小な凹孔に気泡を生ずることなく均一に充填することが困難であり、また凹底部での硬化不良及びアルカリ溶解・剥離性の不足に起因した塗膜残存等の欠点が見られる。従来、このような問題は使用する紫外線硬化性樹脂組成物の粘度が高いことに起因していると考えられており、前記したように粘度をかなり低くすることが提案されている。しかしながら、樹脂組成物の粘度が低くても、逆に流れ易くなるため、前記したようにロールによる塗工時に微小凹孔内から押し出されることによる充填不良や、金属薄板表面ではじきなどの問題がある。本発明者らは、このような現象について鋭意研究の結果、シャドウマスクの製造工程において、バックコート剤を微小凹孔内へ充填する際の充填性を規制するファクターは粘度ではなく、以下に述べる接触角であることを見出し、また、接触角を規定した紫外線硬化性樹脂組成物を用い、この紫外線硬化性樹脂組成物を微小凹孔の側壁に接触せしめることができる塗工方法を用いれば容易に微小凹孔への充填ができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0017】すなわち、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、使用するシャドウマスク基材に対する接触角が25度以下であることを特徴としている。ここでいう接触角とは、図1に示すように、シャドウマスク基材11の上に紫外線硬化性樹脂組成物の液滴を静かに滴下した時に生じる滴弧状の液滴12の、シャドウマスク基材11表面となす接線13方向の角度 θ と定義する。このような接触角 θ は、例えば、協和界面科学(株)製の接触角計を用いて容易に測定することができる。実際のシャドウマスク製造工程においては、バックコート剤を塗布、充填する面は、微小凹孔内のエッチング処理された面と、第一エッチング工程においてはエッチングレジストに覆われ、バックコート剤を塗布、充填する前にアルカリ系溶液でエッチングレジストが剥離された面の2つの面を含み、この両者の基材表面に対し、接触角が25度以下であることが必要である。また、第一エッチング工程終了後に小孔側のエッチングレジストを剥離除去せずに、バックコート剤を塗布、充填する場合においても、エッチングレジストに対する接触角が、25度以下であることが必要である。

【0018】本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、微小凹孔内のエッチング処理された面、第一エッチング工程においてはエッチングレジストに覆われ、バックコート

剤を塗布、充填する前にアルカリ系溶液でエッチングレジストが剥離された面、及び小孔側に残るかもしれないエッチングレジスト面のいずれのシャドウマスク基材面に対しても、接触角が25度以下である様に設計されている為、バックコート層形成工程において微小凹孔を形成する凹部側壁に紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る塗工方法が適切に選択されれば、はじきや気泡の発生もなく微小凹孔内への完全な充填が容易にできる。接触角が25度以下であれば、従来塗工が困難とされた粘度100cps以上の紫外線硬化性樹脂組成物でも、液の輸送ができれば微小凹孔内への充填は容易にできる。このため、従来塗工時に加温して粘度を下げる試みも為されたが、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物では、常温での塗工も可能となり、塗工装置を簡略化できる。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、シャドウマスク基材に対しても接触角が25度以下である様に設計されている為、塗工後の(熱)レバリングが不要であり、この面からも塗工装置を簡略化できるとともに、塗工ムラのないバックコート層が容易に得られる。一方、本発明のシャドウマスクの製造方法は、第一エッチング工程において形成された凹孔を有する一方の面にバックコート剤を塗布する工程において、凹孔を形成する側壁に、前述の紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る塗工方法を用いている為、はじきや気泡の発生もなく微小凹孔内への完全な充填が容易にできる。

【0019】また、前記(a)～(d)の各成分を含有する本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、前記したように塗工性に優れると共に、カルボキシル基を有する光重合性化合物(前記(a)成分)を含み、さらに2種以上の光重合性化合物(前記(a)成分及び(b)又は(b-1)、(b-2)成分)を含む。そのため、紫外線硬化性に優れ、凹底部での硬化不良を生ずることなく、紫外線の照射により容易に短時間で硬化させることができると共に、得られるバックコート層は、耐エッチング性及びエッチング後の剥離性に優れる。特に、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物が、第二成分として、分子中に2個以上のアクリロイル基又はメタクリロイル基を持つ化合物を含む場合、シャドウマスクの製造工程に用いられるエッチング液中に0.1～0.3%程度含まれる遊離塩酸による耐エッチング性の低下を完全に防止することができる。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、実質的に無溶剤型の紫外線硬化性樹脂組成物である為、安全性が高く、また、塗工後直接紫外線により硬化することが可能で、大幅な工程省略、設備の簡略化及び省エネルギーが期待される。更に、実質的に無溶剤型の樹脂組成物である為、硬化時の体積収縮がなく、従来の硬化時に凹孔の肩の所(エッジ部)の膜厚が薄くなるという問題がなく、バックコート層全面にわたって耐エッチング性が確保できる。

【0020】以下、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を構成する各成分について説明する。まず、前記(a)成分は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に主として耐エッチング性及びアルカリ剥離性を付与する成分であり、分子中に1個のカルボキシル基及び1個のアクリロイル基又はメタクリロイル基(以下(メタ)アクリロイル基と総称する)を持つ化合物であって、例えば二塩基酸無水物と分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基及び1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体とのモノエステル化合物がある。二塩基酸無水物としては、フタル酸無水物、テトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロフタル酸無水物、エチルテトラヒドロフタル酸無水物、プロピルテトラヒドロフタル酸無水物、ブチルテトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、メチルヘキサヒドロフタル酸無水物、エチルヘキサヒドロフタル酸無水物、プロピルヘキサヒドロフタル酸無水物、イソプロピルヘキサヒドロフタル酸無水物、ブチルヘキサヒドロフタル酸無水物、マレイン酸無水物、コハク酸無水物等が挙げられ、また、分子中に少なくとも1個のヒドロキシル基及び1個の(メタ)アクリロイル基を有する単量体としては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリブチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリカプロラクタムモノ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。なお、本明細書中において(メタ)アクリレートとは、アクリレート及びメタクリレートを総称する用語として用いられている。

【0021】上記モノエステル化合物の合成は、酸無水物と単量体との開環付加反応により行われるのが好ましいが、通常のエステル化反応により合成することもできる。これらモノエステル化合物を合成する場合、酸無水物1モルに対して単量体1モルを使用するのが好ましいが、一方を過剰に使用しても構わない。上記開環付加反応における反応温度は、通常50～150℃、好ましくは80～110℃の範囲である。上記開環付加反応を行う場合、促進剤としてトリエチルアミン、モルホリン、トリエタノールアミンなどの第3級アミン類、又はその第4級アンモニウム塩などを使用することができる。また、反応中に重合が生起するのを防ぐために、ヒドロキノン、ブチルヒドロキノン、ブチルカテコール、フェノチアジンなどの重合禁止剤を使用することもできる。上記開環付加反応の反応の進行は酸無水物の赤外吸収スペクトルにより容易に知る事ができ、酸無水物の赤外吸収スペクトルピークの消失により反応が完了したとみなせる。

【0022】上記モノエステル化合物の具体例としては、例えば(メタ)アクリロイルオキシエチルモノフタ

レート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノフタレート、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノテトラヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノテトラヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノテトラヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノヘキサヒドロフタレート、

(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシブチルモノヘキサヒドロフタレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルモノサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシプロピルモノサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシブチルサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシエチルマレート等が挙げられ、上記化合物の1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【0023】前記(a)成分の好ましい配合量は、

(a)成分及び(b)成分の合計量を100重量部(以下、部とあるものは重量部とする)として、50~90部、より好ましくは60~85部である。(a)成分の配合量が50部より少ない場合、硬化塗膜のアルカリ溶解性、剥離性が充分ではなく、一方、配合量が90部より多い場合、後述する(c)成分の添加によっても接触角が十分に下からず、凹孔への充填性、表面平滑性が低下し易く、また、得られるバックコート層も脆くなり、割れが生し易くなる。

【0024】前記(b)成分は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に主として耐エッチング性及び硬化性を付与する成分であり、分子中に1個以上の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物であって、例えば多価アルコールと(メタ)アクリル酸との反応物(ここで、(メタ)アクリル酸とは、アクリル酸、メタクリル酸又はそれらの混合物を意味する。)、多塩基酸又はその無水物と(メタ)アクリル酸との反応物、分子中に1個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物と(メタ)アクリル酸との反応物、分子中に1個以上のイソシアネート基を有するイソシアネート化合物と水酸基含有(メタ)アクリレートとの反応物等が挙げられる。このような(b)成分の具体例としては、以下に例示するような(b-1)分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物と、

(b-2)分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物が挙げられ、これらのいずれかを用いることができるが、好ましくは(b-2)の化合物、特に好ましくは、(b-1)の化合物と(b-2)の化合物を併用することが、樹脂組成物の紫外線硬化性及び粘度調整のし易さ、硬化塗膜の特性等の点から好ましい。

【0025】上記(b)成分のうち、分子中に1個の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物(b-1)は組成物の粘度や硬化塗膜の特性の調整に有効であり、その具体例としては、プロピル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、

リレート、ヒープチル(メタ)アクリレート等のアルキル(メタ)アクリレート類、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアリル(メタ)アクリレート類、ジクロヘキシル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、ベンゾイルオキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ヒドロキシフェノキシプロピル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、ジシクロペンチルオキシエチル(メタ)アクリレート等の環状(メタ)アクリレート類、ジアルキルアミノエチル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート類、エトキシエチル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロキシエチルフォスフェート、フロロアルキル(メタ)アクリレート、スルホプロピル(メタ)アクリレート、グリンジル(メタ)アクリレート類、ウレタン(メタ)アクリレート類、ジエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールモノ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンモノ(メタ)アクリレート、トリグリンジルイソシアヌレートモノ(メタ)アクリレート、テトラフェニルメタン型エポキシモノ(メタ)アクリレート、トリスフェニルメタン型エポキシモノ(メタ)アクリレート、グリセリンジグリンジルエーテルモノ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸モノ(メタ)アクリレート、メラミンモノ(メタ)アクリレート、及び上記化合物のエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物等の単官能化合物が挙げられ、上記化合物の1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【0026】また、上記分子中に2個以上の(メタ)アクリロイル基を持つ化合物(b-2)は硬化塗膜の硬化特性の調整に有効であり、その具体例としては、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレートなどのアルキルジオールのジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールジ、トリ、テトラ、ペンタ又はヘキサ(メタ)アクリレート、ジメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ又は

はトリ(メタ)アクリレート、昭和高分子(株)製：リポキシSP-4010等のフェノールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、クレゾールノボラック型エポキシ(メタ)アクリレート、共栄社化学(株)製：エポキシエステル3000A等のビスフェノールA型エポキシジ(メタ)アクリレート、トリグリシジルイソシアメレートジ又はトリ(メタ)アクリレート、テトラフェニルメタン型エポキシジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート、トリスフェニルメタン型エポキシジ又はトリ(メタ)アクリレート、グリセリンジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、イソシアヌル酸ジ又はトリ(メタ)アクリレート、メラミンジ又はトリ(メタ)アクリレート、ウレタン(メタ)アクリレート類、アミノアルキル(メタ)アクリレート類、及び上記化合物のエチレンオキシド付加物、プロピレンオキシド付加物等の多官能化合物が挙げられ、上記化合物の1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。

【0027】前記(b)成分の好ましい配合量は、前記(a)成分及び(b)成分の合計量を100部として、10～50部、より好ましくは15～40部である。(b)成分の配合量が10部より少ない場合、後述する(c)成分の添加によっても接触角が充分に下がらず、凹孔への充填性、表面平滑性が損なわれ易く、また得られるバックコート層も脆くなり、割れが生じ易くなる。また耐エッチング性も低下し易くなる。一方、配合量が50部より多い場合、バックコート層のアルカリ溶解性、剥離性が著しく損なわれ易くなる。

【0028】前記(c)成分はレバリング剤であり、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物のシャドウマスク基材に対する接触角を規定する最も重要な役割を担う成分である。本発明に適合するレバリング剤としては、低級アルコール類、有機極性化合物類、鉱物油類、シリコーン樹脂類等があり、具体的な化合物としては、ポリオキシアルキレン誘導体、アクリル共重合体、脂肪酸誘導体、シリコーンオイルなどが挙げられ、上記化合物の1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。(c)成分の好ましい配合量は、前記(a)成分及び(b)成分の合計量を100部として、0.05～5部、より好ましくは0.1～2部である。(c)成分の配合量が0.05部より少ない場合、充分な接触角の低下が図れず、また発生した泡が消え難くなるなど組成物の消泡性に問題があり、一方、配合量が5部より多い場合、塗工膜のはじきが発生し易くなり、また、組成物に泡が発生し易くなる。尚、一般的な消泡剤、表面平滑剤、湿潤分散剤等でも、本目的を達成できるものであれば使用することが出来る。

【0029】前記(d)成分の光開始剤は、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性を充分に発揮させるための成分である。本発明に使用される光重合開始剤としては、公

知のどのような光重合開始剤でも使用できるが、配合後の組成物の熱安定性、貯蔵安定性に優れた化合物が望ましい。このような光重合開始剤としては、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインアルキルエーテル類、ジエチルアセトフェノン等のアセトフェノン類、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等のプロピオフェノン類、2-エチルアントラキノン等のアントラキノン類、イソプロピルチオキサントン等のチオキサントン類、及びベンジルジメチルケタール等のケタール類などが挙げられ、上記化合物の1種又は2種以上を任意の割合で混合して使用することができる。その好ましい配合量は、前記(a)成分及び(b)成分の合計量を100部として、1～10部、より好ましくは2～8部である。光開始剤の配合量が1部より少ない場合、組成物の硬化不良を招いたり、耐エッチング性が低下し易くなる。一方、配合量が10部より多い場合、重合度が上がらず、やはり耐エッチング性が低下し易くなる。(d)成分としては、光重合開始剤に加えて光増感剤を添加してもよい。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面等を参照しながら詳細に説明する。

紫外線硬化性樹脂組成物の準備：本発明の紫外線硬化性樹脂組成物として、下記の5種の組成物を準備した。

【0031】組成物1

(a)成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレート100部、(b)成分としてジエチレンジグリコールジメタクリレート20部、(c)成分としてブタジエン共重合体系レバリング剤(ビツケミー・ジャパン社製：BYK-055)を0.2部を60℃に加熱混合した組成物に、(d)成分としてベンジルジメチルケタール5部を溶解混合し、冷却し、最終5μmのフィルタリングを実施し、第1の紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0032】組成物2

(a)成分としてアクリロイルオキシエチルモノメチルテトラヒドロフタレート100部、(b)成分として1,9-ノナンジオールジアクリレート30部配合した以外は、組成物1と同様にして第2の紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0033】組成物3

(a)成分としてアクリロイルオキシエチルヘキサヒドロモノフタレート100部、(b)成分としてトリエチレンジグリコールジアクリレート20部配合した以外は、組成物1と同様にして第3の紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0034】組成物4

(a)成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレート100部、(b)成分として2-ヒドロキシエチルメタアクリレート20部配合した以外は、組成物1

と同様にして第4の紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0035】組成物5

(a) 成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレート100部、(b-1) 成分として2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート5部、(b-2) 成分として1,9-ノナンジオールジアクリレート20部、(c) 成分としてブタジエン共重合体系レバリング剤(ビッケミー・ジャパン社製:BYK-055)を0.2部を60℃に加熱混合した組成物に、

(d) 成分としてベンジルジメチルケタノール5部を溶解混合し、冷却し、最終5μmのフィルタリングを実施し、第5の紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0036】また、比較例として、下記の紫外線硬化性樹脂組成物及び従来の熱乾燥型の水溶性カゼイン樹脂を用意した。

比較組成物1

(a) 成分としてアクリロイルオキシエチルモノフタレート100部、(b) 成分としてジエチレングリコールシメタクリレート20部、(c) 成分としてフッ素系レバリング剤(大日本インキ化学工業(株)製:メガフアックF-177)を0.2部を60℃に加熱混合した組成物に、(d) 成分としてベンジルジメチルケタノール5部を溶解混合し、冷却し、最終5μmのフィルタリングを実施し、比較例となる紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

【0037】比較組成物2

アンモニウムカセネート10部と4硼酸2ナトリウム・10水和物1部をプレミキシング後、少量ずつ、40℃に加熱した0.15%水酸化ナトリウム水溶液75部に高速のホモジナイザーで攪拌、分散させる工程を繰り返す、全量を分散させた。その後、70℃に加熱、1時間保持し、完全に溶解させた後、この温度に保持したまま、最終5μmのフィルタリングを行なった。冷却後、更に14部の純水を加え、熱乾燥型の水溶性カゼイン樹脂からなるバックコート剤を得た。得られた組成物の固形分は12%であった。

【0038】以上のようにして得られた各組成物について、その粘度、シャドウマスク基材に対する接触角を次のように評価した。粘度は、E型粘度形を使用し、25℃及び50℃の各温度で測定した。一方、接触角は以下のように評価した。まず、評価用のシャドウマスク基材として次の3種類を準備した。すなわち、5cm角の0.12mmの板厚をもつアンバー材を3枚準備し、圧延油や防錆油などの脱脂の目的でアルカリ系溶液を用いて脱脂洗浄、水洗後、一方の面にカゼインと重クロム酸アンモニウムからなる感光剤を塗布、乾燥し、感光層を形成した。この後、2枚は全面を紫外光により露光した。この後、現像液の水で水洗し、乾燥し、ベーキングした。この後、比重1.500、液温70℃の塩化第二

鉄溶液に15分浸漬し、水洗し、エアーナイフで乾燥し、2枚のうち1枚はここで第1のサンプルとした。この後、1枚は液温90℃の8%NaOH水溶液で感光層を剥離し、水洗し、エアーナイフで乾燥し、第2のサンプルとした。感光層を形成した残りの1枚は、露光なしで現像して感光層を除去し、塩化第二鉄溶液(比重1.500、液温70℃、遊離塩酸濃度0.2%)に15分浸漬し、水洗し、エアーナイフで乾燥し、第3のサンプルを得た。これらの3種類のシャドウマスク基材上に、協和界面科学(株)製接触角計CA-Xを用いて、各組成物を滴下し、接触角を測定した。

【0039】これらの各組成物の粘度、各シャドウマスク基材に対する接触角を表1に示す。表1から明らかに判るように、本発明に係る紫外線硬化性樹脂組成物は、50℃の粘度が下がった領域のみならず、25℃の高粘度の領域においても、いずれのシャドウマスク基材に対しても25度以下の接触角を有することが判る。

【0040】シャドウマスク製造工程への適用例;

適用例1

本発明のシャドウマスクの製造方法の第一の実施例として、ピッチ0.20mm、径100μm、深さ50μmの小孔を有するシャドウマスクを、0.12mmの板厚をもつアンバー材で形成する場合を示す。図2及び図3は、本実施例の工程の流れと金属薄板の断面形状の変化を示す図である。0.12mmの板厚をもつアンバー材からなる金属薄板21を基材とし、圧延油や防錆油などの脱脂の目的でアルカリ系溶液を用いて脱脂、洗浄、水洗を行い、図3(A)に示すように、金属薄板21の両面にカゼインと重クロム酸アンモニウムからなる感光剤を所定の厚さになるようにディッピング法により塗布し、乾燥し、厚さ数μmの感光膜22を形成する(感光膜形成工程)。

【0041】次に図3(B)に示すように、この両面の感光膜22に、シャドウマスクの開孔の電子銃側の小孔に対応するパターンが形成されたフォトマスク23aと、シャドウマスクの開孔の蛍光スクリーン側の大孔に対応するパターンが形成されたフォトマスク23bからなる一対のフォトマスクを密着して、紫外光により露光し、これらフォトマスク23a及び23bのパターン通りに硬化させる(露光工程)。露光光源としては、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプなど従来公知の種々の光源を採用できる。この後、所定のパターン通りに硬化された両面の感光膜22を、水を現像液として用いて現像し、未感光部を除去し、乾燥、硬膜のみのベーキング(焼付け)を行ない、図3(C)に示すように、上記一対のフォトマスク23a、23bのパターンに対応するパターンを有するエッチングレジストパターン24a、24bを形成する(現像・焼付け工程)。

【0042】その後、図3(D)に示すように、シャド

ウマスクの開孔の蛍光スクリーン側の太孔に対応するエッチングレジストパターン 24 b が形成された面側に、C P P からなる樹脂フィルムに粘着剤を塗工した保護フィルム 25 b を貼着し、シャドウマスクの開孔の電子銃側の小孔に対応するエッチングレジストパターン 24 a の形成された面側を、塩化第二鉄溶液（比重 1.500、液温 70℃、遊離塩酸濃度 0.2%）をエッチング液に用いてスプレーエッチングし、水洗し、このエッチングレジストパターン 24 a の形成された面側に、シャドウマスクの電子銃側の小孔 26 a を形成する（第一エッチング工程）。

【0043】次に、エッチングの終了した小孔側のエッチングレジストパターン 24 a をアルカリ系溶液で剥離、水洗し、エッチングレジストパターン 24 b 上に貼着された保護フィルム 25 b を取除き、図 3（E）に示すように、小孔 26 a 内に、前記のように調製した組成物 1～5、比較組成物 1 及び 2 をそれぞれバックコート剤として用い、図 4 に示すような塗布装置を用いて塗布、充填し、紫外線硬化性樹脂組成物については高圧水銀灯を用いて積算光量 1,000 mJ/cm² の条件で硬化させ、熱硬化型の組成物については赤外線乾燥炉と熱風乾燥炉の組合せで最高温度 150℃の条件で硬化し、バックコート層 27 を形成した（バックコート層形成工程）。この時の小孔 26 a 内への樹脂組成物の充填の様子を光学顕微鏡で、また表面の平滑性を目視及び触診にて観察し、次の基準で判定した。

【0044】充填性：

○：全く気泡やはじきがなく全面に充填。

△：一部に気泡やはじきがある。

×：全面に気泡やはじきがある。

表面平滑性：

○：塗布ムラもなく表面平滑。

△：一部に塗布ムラや凹凸有り。

×：全面塗布ムラや凹凸発生。

本実施例においては、このバックコート層 27 上に、樹脂フィルムに粘着剤を塗工した保護フィルムを貼着せずに、この後の工程へ流した。

【0045】ここで、図 4 に示す塗工装置及び塗工原理について詳細に説明する。図 4 において、符号 31 は小孔側のエッチングが終了したシャドウマスク基材であり、31 a が小孔側、31 b が大孔側である。金属ロールからなるバックロール 33 の回転に伴ってその周面に沿って移動しているシャドウマスク基材 31 にはゴムロールからなる押込みロール 32 が押圧されており、バックコート剤 34 はシャドウマスク基材 31 の小孔側 31 a と押込みロール 32 の間にここに図示していない供給ノズルにより供給される。この時、図 5（A）に示すように、ゴムロールからなる押込みロール 32 のもつ弾性によりゴムの表層部が小孔 35 内に食い込むように変形し、バックコート剤 34 を、小孔 35 の側壁 35

a に押し付け供給する。このため、ゴムロール 32 のゴム硬度は J I S-A で 70 度以下、特に 45 度以下であることが望ましい。符号 36 はパイプドクターノズルと呼ばれる塗工部分で、本実施例においては、押込みロール 32 により図 5（B）に示すように小孔 35 の側壁 35 a 全面に 1～3 μm 程度のバックコート剤 34 の層を形成した後、小孔 35 内にバックコート剤 34 を充填すると共に基材表面に 10～15 μm 程度の必要な膜厚を形成するために使用される。尚、本実施例においては、小孔への充填性が組成物の粘度ではなく接触角に依存することを実証するために、塗工温度を 25℃及び 50℃にそれぞれ設定し、粘度を変えて塗工を行った。なお、比較のために、パイプドクターノズルと呼ばれる塗工部分だけで紫外線硬化性樹脂組成物を塗工したが、液が小孔 35 の側壁 35 a に接触する前に前後へ逃げるため、小孔 35 への充填はできなかった。

【0046】この後、図 3（F）に示すように、エッチングレジストパターン 24 b の形成された面側を、塩化第二鉄溶液（比重 1.500、液温 70℃、遊離塩酸濃度 0.2%）をエッチング液に用いてスプレーエッチングし、水洗し、このエッチングレジストパターン 24 b の形成された面側に、シャドウマスクの蛍光スクリーン側の太孔 26 b を形成する（第二エッチング工程）。この時のバックコート層 27 の表面状態を、目視及び光学顕微鏡で観察し、次の基準で判定した。

耐エッチング性：

○：変化なし。

△：薄い変色があるが、割れ、剥がれなし。

×：変色発生し、割れやはがれあり。

【0047】最後に、8%、90℃の水酸化ナトリウム水溶液にて、太孔 26 b が形成された面側のエッチングレジストパターン 24 b 及び小孔 26 a が形成された側のバックコート層 27 を剥離除去して、図 3（G）に示すように、小孔 26 a と太孔 26 b とが連通した開孔 28 を形成する（仕上げ工程）。この時のバックコート層の剥離状態を、目視で観察し、次の基準で判定した。

剥離性：

○：完全に溶解、剥離した。

△：一部に剥離残りがあつた。

×：剥離しなかった。

【0048】以上のシャドウマスク製造の各工程で評価した充填性、表面平滑性、耐エッチング性、剥離性及びシャドウマスク製造用のバックコート剤の総合評価結果を、まとめて表 1 に示す。表 1 から明らかなように、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、充填性、表面平滑性、耐エッチング性及び剥離性とも、優れた特性を示した。特に、常温での組成物の粘度が高い領域においても、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、シャドウマスク基材に対する接触角が 25 度以下であるため、優れた充填性を示した。

【表1】

特 性	本 発 明					従 来 例	
	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	比較組成物1	比較組成物2
粘度/cps	800	700	900	686	829	800	70
	110	100	120	100	120	110	—
25℃	11.1/20.7/14.4	10.6/18.0/11.1	13.0/23.5/16.5	7.6/18.0/14.4	11.9/21.5/15.0	27.0/34.0/30.5	28.1/34.8/44.7
50℃	8.3/17.6/12.1	7.0/18.0/8.5	11.2/20.8/14.5	6.9/18.1/12.1	10.0/18.6/12.9	25.1/28.0/27.5	—
充填性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	△/—
表面平滑性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△	△/—
耐エッチング性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△	○/—
剥離性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	○/—
総合評価	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	x/x	△/—
備 考	接触角は、エッチング面/レジスト剥離面/レジスト面に対する順						
	適合性は、塗工温度25℃/50℃の順						

【0049】適用例2

本発明のシャドウマスクの製造方法の第二の実施例として、縦ピッチ0.50mm、横ピッチ0.55mm、縦寸法350μm、横寸法150μm、深さ100μmの矩形の小孔を有するシャドウマスクを、0.25mmの板厚をもつアンバー材で形成する場合を示す。本実施例の工程の流れ及び使用した組成物は適用例1と同様である。

【0050】本実施例のバックコート層形成工程に用いた塗工装置を図6に示す。図6において、符号41は小孔側のエッチングが終了したシャドウマスク基材であり、41aが小孔側、41bが大孔側である。シャドウマスク基材41は、図において右方向から左方向に、塗工部において略水平に走行している。符号42は所定間

隔を置いて対向して配設された上下方向に移動可能な一対の展張ロールを示し、シャドウマスク基材41は、小孔側41aの下方の面が2個の展張ロール42の中間部分に該展張ロールと平行に横架されたマイクログラビアロール43の周面上を摺接しながら走行する。マイクログラビアロール43は、約20～50mmの直径を有し、その外周面にバックコート剤44を充填する彫刻部43aが刻設されている。塗工時、展張ロール42の下面は、マイクログラビアロール43上のシャドウマスク基材41の大孔側表面41bより下方に位置し、マイクログラビアロール43とシャドウマスク基材41のなす角度、接触面積を規制している。マイクログラビアロール43は、ここには図示していない駆動モータにより、直接又は間接にシャドウマスク基材41の走行方向とは逆方向に回転できるようになっている。このマイクログラビアロール43の下方には、図示していない基台上に載置されたバックコート剤44のオーバーフロー受け容器45が固定されており、このオーバーフロー受け容器45上には、マイクログラビアロール43にバックコート剤44を供給する塗工液供給ノズル46が設置されている。また、マイクログラビアロール43の近傍にはその彫刻部43aが塗工液供給ノズル46より供給されたバックコート剤44をシャドウマスク基材41に塗工する直前に、その彫刻部43aに充填されている余剰のバックコート剤44を掻き取るドクターブレード47が設けられている。

【0051】本実施例の塗工装置は、直径を約20～50mmとした小径のマイクログラビアロール43を用いているため、シャドウマスク基材41との接触面積が小さく、また接触角も小さいため、シャドウマスク基材41とマイクログラビアロール43が接触する部分に出来るマイクログラビアロール43のバックコート剤溜りが1～2mmと極めて狭く、かつ液溜りの泳ぎと呼ばれる不安定な現象がなくなり極めて安定したものとなる。また、マイクログラビアロール43をシャドウマスク基材41の走行方向とは逆方向に回転させているため、大きな力で微小凹孔内部へバックコート剤44を押し込むことが出来る。本実施例においても、小孔への充填性が組成物の粘度ではなく接触角であることを実証するため、塗工温度を25℃及び50℃にそれぞれ設定し、粘度を変えて塗工を行った。

【0052】以上の適用例2のシャドウマスク製造の各工程で評価した充填性、表面平滑性、耐エッチング性、剥離性及びシャドウマスク製造用のバックコート剤の総合評価結果を、まとめて表2に示す。表2から明らかに、前記適用例2においても、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、充填性、表面平滑性、耐エッチング性及び剥離性とも、優れた特性を示した。特に、本適用例においても、常温での組成物の粘度が高い領域においても、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、シャドウマ

ク基材に対する接触角が25度以下であるため、優れた充填性を示した。本適用例においては、塗工方法として直径を約20～50mmとした小径のマイクログラビアロールを用いたマイクログラビアコート法について述べたが、これ以上の大きな径を有する通常のグラビアコート法でも、グラビアの表面に刻設された彫刻部の形状、深さ、シャドウマスク基材とのなす角度、バックロールの材質等を適切に選択すれば、本発明の塗工方法として用いることができる。

【0053】次に、図7に、本発明に適用可能な別の塗工方法を示す。図7において、符号51は小孔側のエッチングが終了したシャドウマスク基材であり、51aが小孔側、51bが大孔側である。52は金属ロールからなるバックロール、53はゴムロールからなる塗工ロールで、ゴム硬度はJIS-Aで70度以下、特に45度以下であることが望ましい。符号54はバックコート剤55を液浴56からゴムロール53に供給するための持ち上げロールである。本塗工方法によるシャドウマスク基材51の微小凹孔への充填は、前記図5に示されるように、ゴムロールからなる塗工ロール53のもつ弾性によりゴムの表層部が変形し、バックコート剤55を、微小凹孔の側壁に押し付け供給することによる。

【0054】

【発明の効果】以上のように、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、シャドウマスク基材に対して接触角が25度以下となる様に設計されている為、バックコート層形成工程において、微小凹孔を形成する凹部側壁に紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る塗工方法が適切に選択されれば、はじきや気泡の発生もなく微小凹孔内への完全な充填が容易にできる。接触角が25度以下であれば、従来塗工が困難とされた粘度100cps以上の紫外線硬化性樹脂組成物でも、液の輸送ができれば、微小凹孔内への充填は容易にできる。このため、従来塗工時に加温して粘度を下げる試みも為されたが、常温での塗工も可能となり、塗工装置を簡略化できる。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、シャドウマスク基材に対して接触角が25度以下となる様に設計されている為、塗工後の（熱）レベリングが不要であり、この面からも塗工装置を簡略化できるとともに、塗工ムラのないバックコート層が容易に得られる。

【0055】また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、分子中に1個のカルボキシル基及び1個の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物、分子中に1個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物、レベリング剤及び光開始剤からなる為、得られる硬化膜の耐エッチング性、エッチング後のアルカリ剥離性に優れる。特に、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物が、第二成分として、分子中に2個以上の（メタ）アクリロイル基を持つ化合物を含む場合、シャドウマスクの製造工程に用いられるエッチ

ング液中に0.1～0.3%程度含まれる遊離塩酸による耐エッチング性の低下を完全に防止することができる。さらに、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、実質的に無溶剤型の紫外線硬化性樹脂組成物である為、安全性が高く、また、塗工後、直接紫外線により硬化することが可能で、大幅な工程省略、設備の簡略化及び省エネルギーが期待される。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、実質的に無溶剤型の組成物である為、硬化時の体積収縮がなく、従来の硬化時に肩の所の膜厚が薄くなるという問題がなく、バックコート層全面にわたって耐エッチング性が確保できる。

【0056】また、本発明のシャドウマスクの製造方法は、第一エッチング工程において形成された凹部を有する一方の面にバックコート剤を塗布する工程において、凹部を形成する側壁に、前述の紫外線硬化性樹脂組成物からなるバックコート剤を接触せしめることの出来る塗工方法を用いている為、はじきや気泡の発生もなく微小凹孔内への完全な充填が容易にできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を規定する接触角を説明するための図である。

【図2】本発明のシャドウマスクの製造方法における各工程の流れ図である。

【図3】本発明のシャドウマスクの製造方法における各工程での金属薄板の断面形状の変化を示す部分断面図である。

【図4】本発明の適用例1に用いられる塗工装置の概略図である。

【図5】図4に示す塗工装置の原理を説明するための図である。

【図6】本発明の適用例2に用いられる塗工装置の概略図である。

【図7】本発明に適用可能な別の塗工装置を説明するための概略図である。

【図8】シャドウマスク型カラー受像管の構造を示す概略断面図である。

【図9】シャドウマスクの2種の小孔形状を示す部分平面図である。

【図10】従来のシャドウマスクの製造方法における各工程の流れ図である。

【図11】従来のシャドウマスクの製造方法における各工程での金属薄板の断面形状の変化を示す部分断面図である。

【図12】水溶性のバックコート剤と、無溶媒型のバックコート剤の硬化の様子を模式的に比較した概略図である。

【符号の説明】

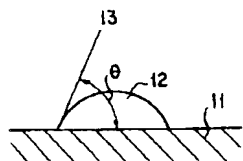
- 11, 21, 31, 41, 51, 71 シャドウマスク基材（金属薄板）
- 12 液滴

13 接線
 22, 72 感光膜
 23a, 23b, 73a, 73b フォトマスク
 24a, 24b, 74a, 74b エッチングレジスト
 パターン
 25b, 75b 保護フィルム
 26a, 35, 76a 小凹孔
 26b, 76b 大凹孔
 27, 77 バックコート層
 28, 78 開孔
 34, 44, 55 バックコート剤
 35a 小凹孔の側壁
 61 パネル
 62 蛍光スクリーン
 63, 63a, 63b シャドウマスク
 θ 接触角

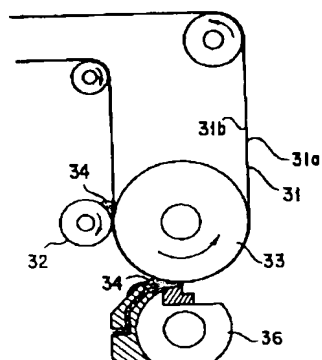
【表2】

特性	本発明					従来例	
	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	組成物5	比較組成物1	比較組成物2
25℃	800	700	900	686	829	800	70
50℃	110	100	120	100	120	110	—
25℃	11.1/20.7/14.4	10.6/18.0/11.1	13.0/23.5/16.5	7.6/18.0/14.4	11.9/21.5/15.0	27.0/34.0/30.5	28.1/34.8/44.7
50℃	8.3/17.6/12.1	7.0/15.0/8.5	11.2/20.6/14.5	6.9/16.1/12.1	10.0/18.6/12.9	25.1/28.0/27.5	—
充填性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△	×/—
表面平滑性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△	△/—
耐エッチング性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	△/△	○/—
剥離性	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×	○/—
総合評価	○/○	○/○	○/○	○/○	○/○	×/×	×
備考	接触角は、エッチング面/レジスト剥離面/レジスト面に対する順 適合性は、塗工温度25℃/50℃の順						

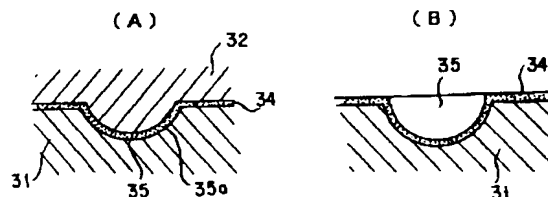
【図1】



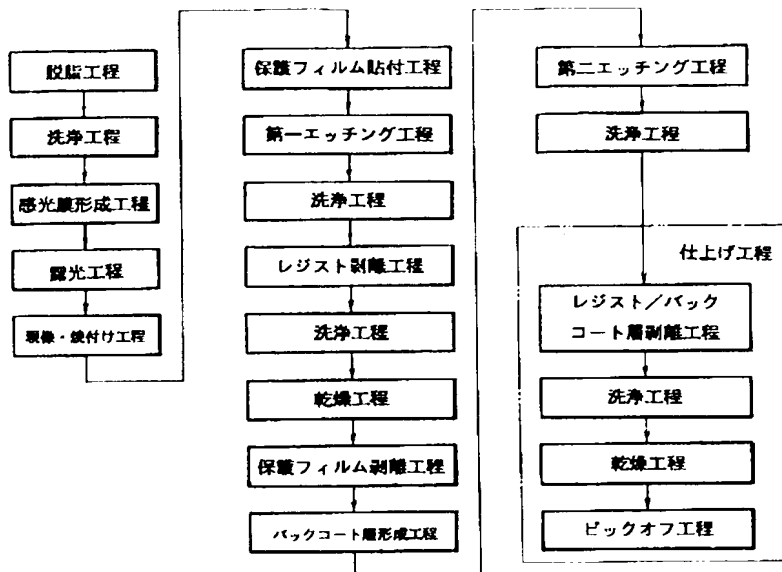
【図4】



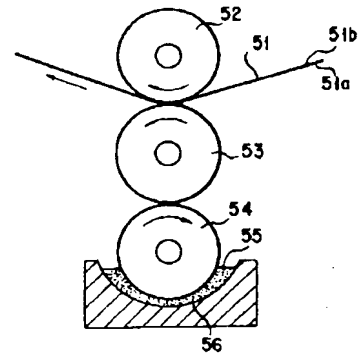
【図5】



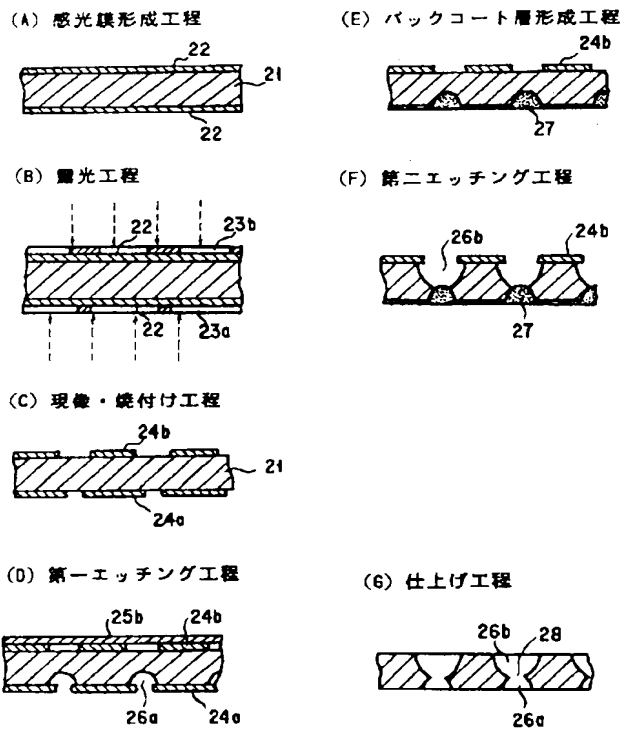
【図2】



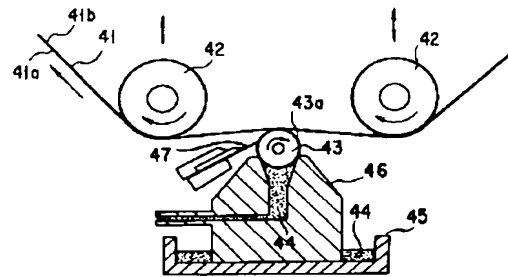
【図7】



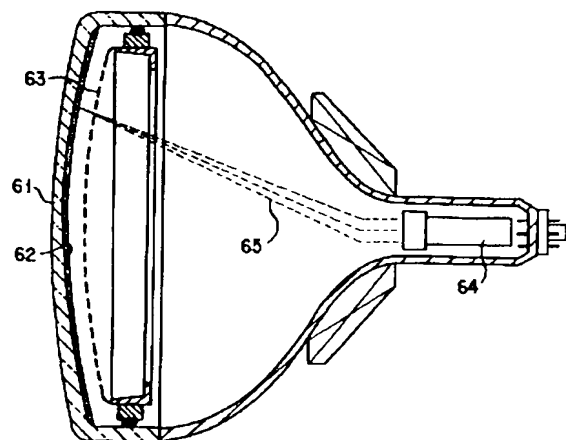
【図3】



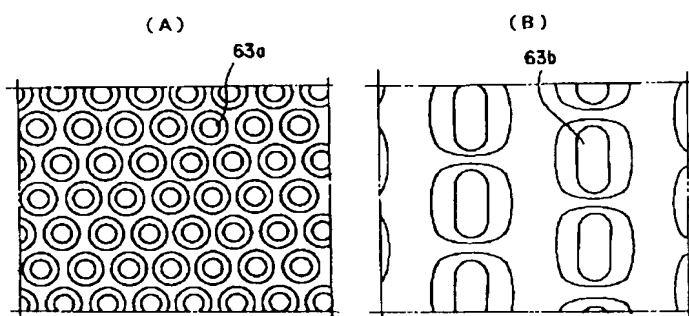
【図6】



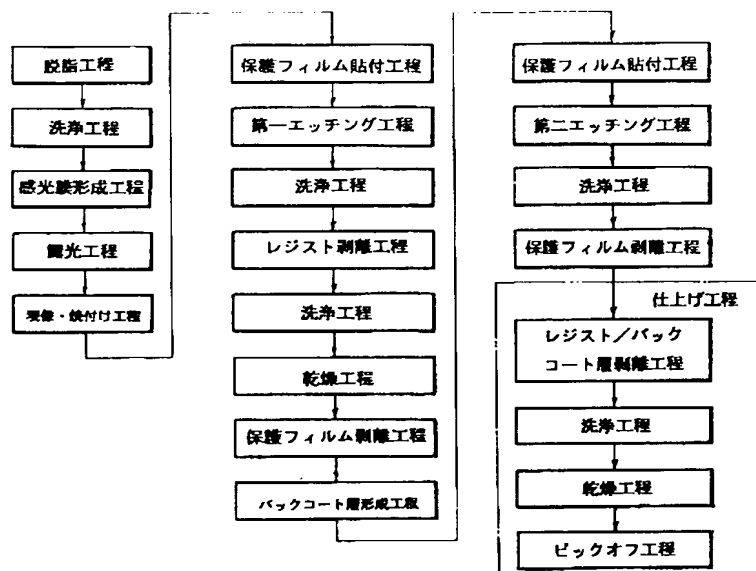
【図8】



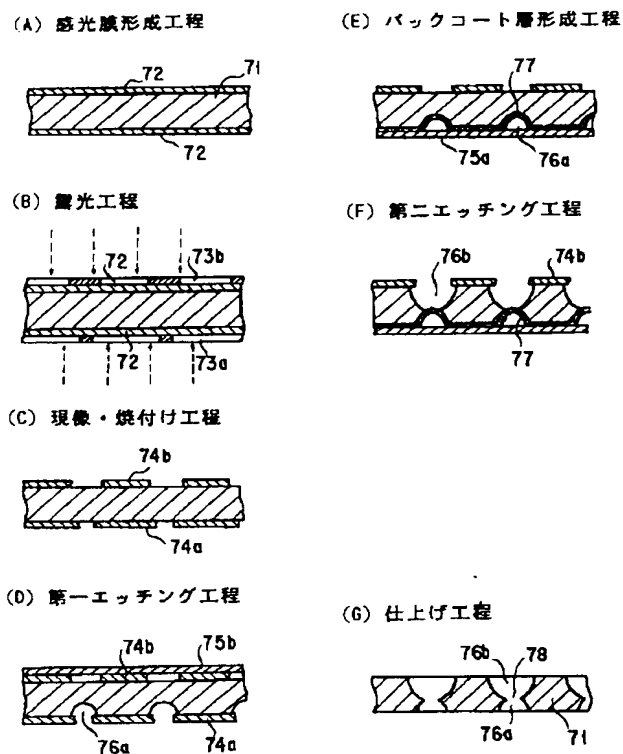
【図9】



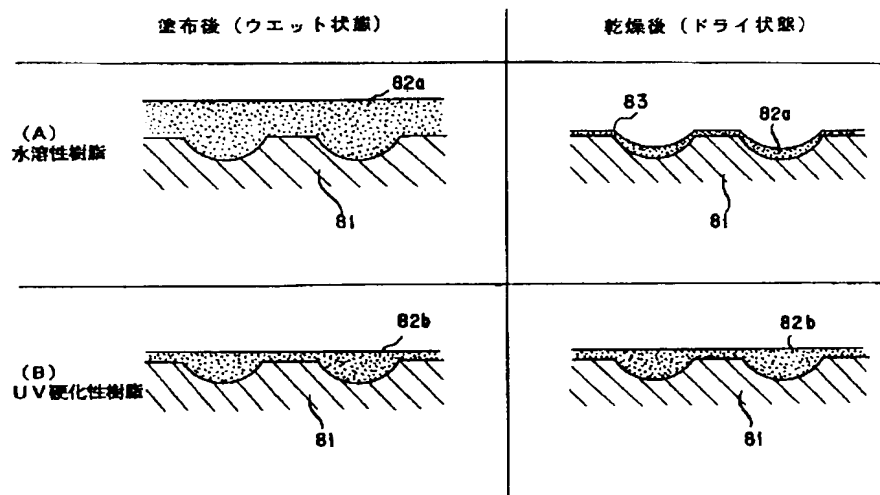
【図10】



【図11】



【図12】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶ 識別記号
C 2 3 F 1/00

F I
C 2 3 F 1/00 C

(72)発明者 平原 祥子
埼玉県深谷市幡羅町 1 - 9 - 2 株式会社
東芝深谷工場映像管事業部内

(72)発明者 倉林 成明
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内
(72)発明者 鈴木 信之
埼玉県比企郡嵐山町大字大蔵388番地 太
陽インキ製造株式会社嵐山事業所内